

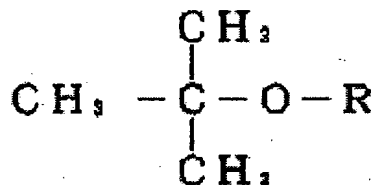
**RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER**

**Patent number:** JP7140701  
**Publication date:** 1995-06-02  
**Inventor:** SUZUKI TAKUO; others: 01  
**Applicant:** SEKISUI CHEM CO LTD  
**Classification:**  
- **international:** G03G9/08; G03G9/087  
- **european:**  
**Application number:** JP19930284750 19931115  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP7140701**

**PURPOSE:** To obtain a resin compsn. for a toner and a toner giving a satisfactorily stable image even in the case of copying over a long period of time or copying in a severe environment at high temp. and humidity.

**CONSTITUTION:** A proper amt. of an ether compd. represented by the formula is incorporated into a resin binder based on a vinyl polymer such as a styrene-(meth)acrylic ester copolymer to obtain the objective resin compsn. for a toner and the objective toner is obtd. by the conventional method using the resin compsn. In the formula, R is  $\geq 1$ C hydrocarbon such as 2-ethylpentyl, propyl or phenetyl.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**Family list**

**1** family member for:

**JP7140701**

Derived from 1 application.

[Back to J](#)

**1 RESIN COMPOSITION FOR TONER AND TONER**

Publication info: **JP7140701 A** - 1995-06-02

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-140701

(43) 公開日 平成7年(1995)6月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>G 0 3 G 9/08  
9/087

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5  
3 2 1  
3 2 5

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)



(21) 出願番号 特願平5-284750

(22) 出願日 平成5年(1993)11月15日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 鈴木 卓夫

滋賀県栗太郡栗東町高野178-4

(72) 発明者 上山 隆司

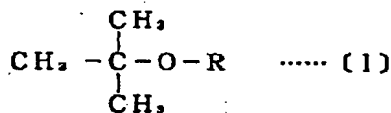
滋賀県草津市上笠3-28-2

(54) 【発明の名称】 トナー用樹脂組成物及びトナー

(57) 【要約】

【目的】 長期にわたり複写する場合や高温高湿等の過酷な環境下で複写する場合でも十分に安定した画像が得られるトナー用樹脂組成物及びトナーを得る。

【構成】 スチレンー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のビニル系重合体を主成分とするバインダー樹脂に、下記式〔I〕で表されるエーテル化合物を適量含有させて目的のトナー用樹脂組成物を得る。また、このトナー用樹脂組成物を用いて常法により目的のトナーを得る。



(上記式中、Rは炭素数1以上の炭化水素基で、例えば、1-エチルペンチル基、プロピル基、フェネチル基等である。)

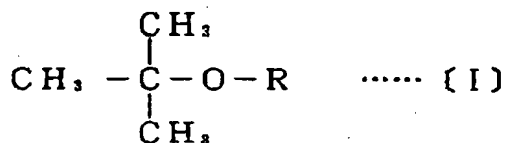
(2)

特開平07-140701

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル系重合体を主成分とするバインダー樹脂に、下記式〔I〕で表されるエーテル化合物が含まれていることを特徴とするトナー用樹脂組成物。

【化1】



（上記式中、Rは炭素数1以上の炭化水素基である。）

【請求項2】 請求項1記載のトナー用樹脂組成物を用いることを特徴とするトナー。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、電子写真等に使用するトナー用樹脂組成物及びトナーに関し、さらに詳しくいえば、静電荷像を現像する方法において、乾式現像方式に使用するトナー用樹脂組成物及びトナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 電子写真等において、静電荷像を現像する方法として、乾式現像方式が多用されている。この乾式現像方式では、バインダーとなるトナー用樹脂にカーボンブラック等の着色剤、その他の添加剤を含有させた微粉末に、鉄粉やガラスビーズ等のキャリアを混合した摩擦帯電性のトナー（現像剤）が用いられる。

【0003】 複写物を得るには、通常、感光体上に静電潜像を形成し、この静電潜像に摩擦帯電性のトナーを電気的に付着させて現像し、ここで得られたトナー像を用紙等のシート上に転写し、その後トナーに対して離型性を有する熱圧ローラーで定着させて永久可視像とする。

【0004】 この種のトナーには、摩擦帯電性を制御するために、通常、帯電制御剤が含まれている。帯電制御剤としては、ニグロシン、スピロンブラック（保土ケ谷化学社製）等の染料や、その他フタロシアニン系の顔料が知られ、これ等が汎用されている（例えば、特公昭41-20153号公報及び特開昭57-141452号公報参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記従来の帯電制御剤を含有するトナーは、短期での帯電制御能力や環境変動による安定性は良好に維持している。しかし、複写機に入れて長期にわたって複写する場合や高温高湿等の過酷な環境下で複写する場合は、必ずしも十分に帯電量が安定するものではなく、このような条件下では帯電量の変化に伴い、画像の濃度が不安定となったり、画像にカブリが起き易くなるという問題がある。

【0006】 また、近年、トナーには、高い画質の画像や高い耐久性が要求されるようになってきており、上記従来の帯電制御剤を含有するトナーでは充分に対応でき

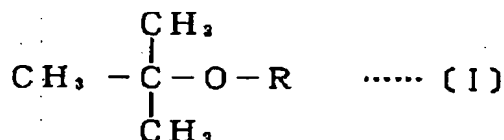
なくなっている。

【0007】 この発明は、このような従来のトナーの有する問題を解決するもので、その目的とするところは、長期にわたって複写する場合や高温高湿等の過酷な環境下で複写する場合でも、充分に安定した画像が得られるトナー用樹脂組成物及びトナーを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 この発明のトナー用樹脂組成物は、ビニル系重合体を主成分とするバインダー樹脂に、下記式〔I〕で表されるエーテル化合物が含まれていることを特徴とする。また、この発明のトナーは、上記トナー用樹脂組成物を用いることを特徴とする。それにより上記目的が達成される。

【化2】



20 （上記式中、Rは炭素数1以上の炭化水素基である。）

【0009】 この発明に用いるビニル系重合体は、トナー用のバインダー樹脂として、通常使用されているビニル系重合体であれば全て使用できるが、特に、構成単位として、スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸エステル単量体とを含むビニル系重合体が好ましい。

【0010】 スチレン系単量体の具体例としては、スチレンのほかに、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

【0011】 また、（メタ）アクリル酸エステル単量体の具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアрил等の（メタ）アクリル酸のアルキルエステルを挙げることができる。

【0012】 その他、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、α-クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、ビス

50

グリシジルメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、メタクリロキシエチルホスフェートなどを挙げるができる。

【0013】特に、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチルが好適である。

【0014】なお、上記スチレン系単量体及び（メタ）アクリル酸エステル単量体以外に、その他のビニル系単量体を構成単位として含んでもよい。このような他のビニル系単量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸などのアクリル酸及びその $\alpha$ -又は $\beta$ -アルキル誘導体、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸及びそのモノエステル誘導体又はジエステル誘導体、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン等を挙げるができる。

【0015】上記スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸エステル単量体とを構成単位として含むビニル系重合体において、特に、スチレン系単量体成分の含有率が60～95重量%、（メタ）アクリル酸エステル単量体の含有率が5～40重量%の範囲に設定されるのが好ましい。スチレン系単量体成分の含有率が少なくなると、トナーの耐ブロッキング性が低下する傾向があり、逆にスチレン系単量体成分の含有率が多くなると、トナーの定着性が低下する傾向がある。

【0016】上記スチレン系単量体と（メタ）アクリル酸エステル単量体とを構成単位として含むビニル系重合体は、低分子量の重合体成分と高分子量の重合体成分、或いはゲル分（溶剤不溶分）を含むものが好ましい。特に、上記低分子量の重合体成分は、分子量 $1 \times 10^3 \sim 8 \times 10^4$ の領域に分子量分布の極大を有し、高分子量の重合体成分は、分子量 $2 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6$ の領域に分子量分布の極大を有するものが好ましい。

【0017】上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）によって測定される。この分子量分布において、低分子量の重合体成分の極大での分子量が上記の値よりも小さくなると、トナー粒子の凝集性が悪化する傾向があり、逆に上記の値よりも大きくなると、定着性が悪化する傾向がある。また、高分子量の重合体成分の極大での分子量が、上記の値よりも小さくなると耐オフセット性が悪化する傾向があり、逆に上記の値よりも大きくなると定着性が悪化する傾向がある。

【0018】また、上記スチレン系単量体及び（メタ）アクリル酸エステル単量体を構成単位として含むビニル系重合体は、トナー粒子の凝集性の点からガラス転移点

が50℃以上であることが好ましい。このガラス転移点は、示差走査熱量計（DSC）によって測定される。

【0019】この発明に用いる上記ビニル系重合体は、懸濁重合、乳化重合、溶液重合、塊状重合のいずれかの慣用の重合方法により得ることができる。

【0020】この発明においては、上記ビニル系重合体を主成分とするバインダー樹脂に、前記式〔I〕で表されるエーテル化合物が含有されるが、このエーテル化合物は、 $t$ -ブチル基と炭化水素基Rとを有するエーテル化合物で、Rは炭素数1以上の炭化水素基であれば、脂肪族系、芳香族系のいずれの炭化水素基であってもよい。このRは、例えば、1-エチルベンチル基、2-エチルヘキシル基、プロピル基、フェネチル（phenetyl）基などが好適である。

【0021】これ等のエーテル化合物は、その含有量が少なすぎると殆ど効果がなく、逆にその含有量が多すぎるとトナーとしての基本性能が低下したり、定着時に臭いが発生したりすることがあるので、上記ビニル系重合体を主成分とするバインダー樹脂に、0.0001～3重量%の範囲で含有されるのが好ましく、0.001～0.8重量%の範囲で含有されるのがさらに好ましい。

【0022】この発明のトナー用樹脂組成物を製造するには、例えば、上記ビニル系重合体に、上記エーテル化合物を配合し、これをロールミル、ニーダー、押出機などを用いて混練するか、或いは上記ビニル系重合体と上記エーテル化合物を適当な溶剤に溶解して混合した後溶剤を除去することにより、バインダー樹脂中にエーテル化合物を均一に分散させる方法が採用される。その他、バインダー樹脂とエーテル化合物とを、リボンブレンダー、ヘンセルミキサーなどを用いて単に混合し均一に分散させてもよい。なお、この場合、予め、上記エーテル化合物とともに、着色剤、帯電制御剤、その他の従来慣用のトナー用添加剤を配合しておいてもよい。

【0023】また、この発明のトナーを製造するには、例えば、上記の方法で得られたトナー用樹脂組成物に、着色剤、帯電制御剤、その他の従来慣用のトナー用添加剤を配合し、これをロールミル、ニーダー、押出機などを用いて混練した後、冷却して微粉砕する方法が採用される。上記トナー用樹脂組成物に、予め、着色剤、帯電制御剤等のトナー用添加剤が配合されている場合は、これ等のトナー用添加剤は不要である。

【0024】上記着色剤としては、カーボンブラック、クロームイエロー、アニリンブルー等のこの種のトナーに慣用されている顔料或いは染料が使用される。また、帯電制御剤としては、ニグロシン、スピロンブラック（保土ケ谷化学社製）等の染料、その他フタロシアニン系の顔料からなる慣用の帯電制御剤が使用される。また、複写機の定着ローラーに対して剥離作用のあるポリプロピレンワックス、低分子ポリエチレン、その他脂肪族アミド、ビス脂肪族アミド、金属石鹸、パラフィン等

が配合されてもよい。

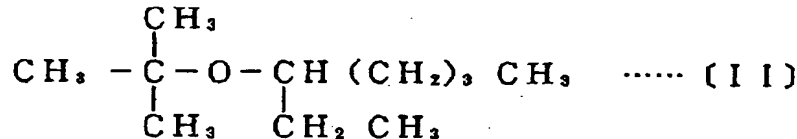
【0025】また、トナー粒子の流動性を上げるために、疎水性シリカ等を後添加してもよい。また、磁性トナーとするために、マグネタイト、フェライト、ヘマタイト等の鉄、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガンなどの強磁性を示す合金又は化合物からなる磁性粉を配合することができる。

【0026】なお、トナー用樹脂組成物及びトナーには、必要に応じて、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等のビニル系重合体以外の公知のバインダー樹脂を少量配合することができる。

【0027】

【作用】ビニル系重合体を主成分とするバインダー樹脂に、前記式〔I〕で表されるエーテル化合物を適量含有させたトナー用樹脂組成物を用いて得られるトナーを使用すると、このエーテル化合物の作用により、長期にわたって複写する場合や高温高湿の過酷な環境下で複写する場合でも画像の安定性が得られる。

【0028】この理由は明らかでないが、この発明者は、ビニル系重合体を主成分とするバインダー樹脂を用いたトナーには、どうしても微量のビニル系単量体が含まれており、これが画像の安定性を損ねていることをつきとめた。特に、(メタ)アクリル酸エステルの影響が大きい。それゆえ、ビニル系重合体中の微量のビニル系単量体が、前記式〔I〕で表されるエーテル化合物に何らかの形で捕捉されるか、或いは影響を与え、そのた



【0032】このトナー用樹脂組成物100重量部と、カーボンブラック(MA-100:三菱化成社製)5重量部と、スピロブラックTRH(保土ヶ谷化学社製)1重量部と、ポリプロピレンワックス(ビスコール660P:三洋化成社製)3重量部とを、ロールミルで溶融混練し、冷却後粗粉砕し、さらにジェットミルで微粉砕して平均粒度約12~15 $\mu\text{m}$ のトナー粉末を得た。

【0033】このトナー粉末に、疎水性シリカ粉末(R-972:日本アエロジル社製)0.3重量部を添加してトナーを作製した。このトナー10gを100mlのサンプル瓶に採り、50℃の恒温槽中に16時間放置した後、パウダーテスター(ホソカワミクロン社製)で凝集度を測定したところ、凝集は認められなかった。

【0034】また、このトナー4重量部と平均粒径約50~80 $\mu\text{m}$ の鉄粉キャリアー96重量部とを均一に混合して現像剤を作製し、この現像剤を用い電子写真複写機(三田社製DC-3555Mの改造機)により、次のようにして複写物を得た。

【0035】25℃、相対湿度50%の部屋でランニン

め、画像の安定性が得られるものと推察される。

【0029】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示す。

#### 実施例1

5リットルのセバラブルフラスコにトルエンを2リットル入れ、気相をチッソガスで置換した後、この系をトルエンの沸点まで加温した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、これにスチレン800gと、アクリル酸n-ブチル200gと、重合開始剤としてアゾビスイソプロピロニトリル15gとを溶解した混合液を、2.5時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、さらにトルエンが沸騰する温度で攪拌しながら6時間熟成し、分子量3万の領域に分子量分布の極大を有するスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体の溶液を得た。

【0030】引き続き、上記共重合体の溶液が入っているセバラブルフラスコに、スチレン60重量部とメタクリル酸n-ブチル40重量部とを重合して得られ、分子量60万の領域に分子量分布の極大を有する別のスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体400gと、下記式〔I〕で表されるエーテル化合物0.2gとを入れ、トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら3時間混合した。その後、系の温度を180℃まで徐々に上げながら、減圧下でトルエンを除去して、ガラス転移点65℃のトナー用樹脂組成物を作製した。

【0031】

【化3】

グテストを行い、20万枚画像を出しても画像は均一で濃度も充分にでていた。さらに、40℃、相対湿度85%の部屋でランニングテストを行い、10万枚画像を出しても画像は均一で濃度も充分にでており、長期にわたって複写する場合や高温高湿の過酷な環境下で複写する場合でも、充分に安定した画像が得られた。

【0036】なお、得られた画像のいずれにも、オフセット(画像の汚れ)は見られず、また画像は指で擦っても充分に定着していた。

#### 【0037】実施例2

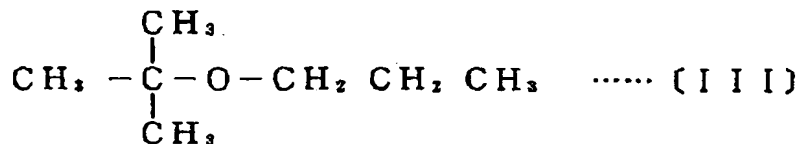
5リットルのセバラブルフラスコにキシレンを2リットル入れ、気相をチッソガスで置換した後、この系をトルエンの沸点まで加温した。トルエンの還流が起きた状態で攪拌しながら、これにスチレン800g、アクリル酸2-エチルヘキシル170g、ジビニルベンゼン10g及び重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルプロピロニトリル)30gを溶解した混合液を、4時間かけて滴下し、溶液重合を行った。滴下終了後、さらにキシレンが沸騰する温度で攪拌しながら6時間熟成し、

(5)

特開平07-140701

スチレン-アクリル酸2-エチルヘキシルジビニルベンゼン共重合体の溶液を得た。

【0038】引き続き、上記共重合体の溶液が入っているセパラブルフラスコに、下記式〔I I I〕で表されるエーテル化合物52gを入れ、キシレンの還流が起きた状態で攪拌しながら3時間混合した。その後、系の温度

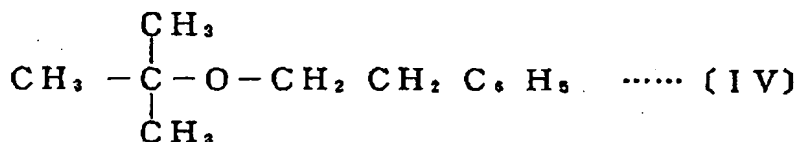


【0040】このトナー用樹脂組成物を用いること以外は、実施例1と同様に行った。この場合も、実施例1と同様に長期にわたって複写する場合や高温高湿の過酷な環境下で複写する場合でも、十分に安定した画像が得られた。また、トナーには凝集が認められず、また、オフセットも見られず、定着性も良好であった。

#### 【0041】実施例3

5リットルのセパラブルフラスコに部分酸化ポリビニルアルコール0.8gを入れ、蒸留水1200mlに溶かし、これにスチレン300g、アクリル酸n-ブチル80g、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.4gを懸濁分散させ、気相を窒素ガスで置換した後、この系を80℃に昇温し80℃で24時間かけて懸濁重合を行った。

【0042】その後、40℃まで冷却し、これにスチレン700g、アクリル酸n-ブチル180g、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド30gの混合液を分



【0045】このトナー粉末を用いること以外は、実施例1と同様に行った。この場合も、実施例1と同様に長期にわたって複写する場合や高温高湿の過酷な環境下で複写する場合でも、十分に安定した画像が得られた。また、トナーには凝集が認められず、また、オフセットも見られず、定着性も良好であった。

#### 【0046】比較例1

エーテル化合物を全く配合しないこと以外は、実施例1と同様に行った。この場合、25℃、相対湿度50%の部屋でのランニングテストにおいて、7万枚で画像濃度が不均一になり、10万枚で画像濃度が薄くなった。さらに、40℃、相対湿度85%の部屋でのランニングテストにおいて、5万枚で画像濃度が不均一になった。

#### 【0047】比較例2

エーテル化合物を全く配合しないこと以外は、実施例2と同様に行った。この場合、25℃、相対湿度50%の部屋でのランニングテストにおいて、8万枚で画像濃度

を180℃まで徐々に上げながら、減圧下でキシレンを除去して、分子量2万の領域に分子量分布の極大を有し、ゲル分率20重量%、ガラス転移点65℃のトナー用樹脂組成物を作製した。

【0039】

【化4】

散させ、40℃で3時間攪拌し、その後、系の温度を80℃まで徐々に上げ、さらに80℃で8時間重合し、系の温度を95℃まで上げ95℃で3時間保持し重合を完結させた。その後、冷却、脱水、洗浄、乾燥して、分子量2万と30万の領域に分子量分布の極大を有し、ガラス転移点55℃のスチレン-アクリル酸n-ブチル共重合体を得た。

【0043】この共重合体100重量部と、カーボンブラック(MA-100:三菱化成社製)5重量部と、スピロブラックTRH1重量部と、ポリプロピレンワックス(ビスコール660P:三洋化成社製)3重量部と、下記式〔I V〕で表されるエーテル化合物0.05重量部とを、ロールミルで熔融混練し、冷却後粗粉碎し、さらにジェットミルで微粉碎して平均粒度約12~15μmのトナー粉末を得た。

【0044】

【化5】

が薄くなった。さらに、40℃、相対湿度85%の部屋でのランニングテストにおいて、4万枚で画像濃度が薄くなった。

#### 【0048】比較例3

エーテル化合物を全く配合しないこと以外は、実施例3と同様に行った。この場合、25℃、相対湿度50%の部屋でのランニングテストにおいて、6万枚で画像濃度が薄くなった。さらに、40℃、相対湿度85%の部屋でのランニングテストにおいて、4万枚で画像濃度が薄くなった。

【0049】

【発明の効果】上述の通り、この発明のトナー用樹脂組成物は、ビニル系重合体を主成分とするバインダー樹脂に、前記式〔I〕で表されるエーテル化合物が含有されており、このようなトナー用樹脂組成物を用いて得られるこの発明のトナーによれば、長期にわたって複写する場合や高温高湿等の過酷な環境下でも、安定した画像を得

50

(6)

特開平07-140701

ることができ、耐久性が優れている。